

36

Colourless, stabilised sodium alcoholates and potassium alcoholates, and solutions of strong bases in alcohols

Patent number: DE3238963
Publication date: 1984-04-26
Inventor: ROSS ERWIN DIPL ING DR (DE)
Applicant: MERCK PATENT GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C07C31/30; C07C29/94
- **european:** C07C29/94; C07C31/30
Application number: DE19823238963 19821021
Priority number(s): DE19823238963 19821021

Report a data error here

Abstract of DE3238963

An addition of 0.01 to 1 % by weight of complex hydrides, in particular sodium borohydride or potassium borohydride, prevents the discoloration of sodium alcoholates and potassium alcoholates in which the alcohol moiety is derived from aliphatic monohydric alcohols having 1 to 6 C atoms, as a solid or in a 1 to 30 % by weight solution in the corresponding alcohols, and of solutions of 1 to 30 % by weight sodium hydroxide or potassium hydroxide in aliphatic monohydric alcohols having 1 to 6 C atoms, even when stored over a prolonged period, and thus allows the production of the corresponding colourless stabilised products and solutions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3238963 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C07C 31/30
C 07 C 29/94

⑳ Aktenzeichen: P 32 38 963.9
㉑ Anmeldetag: 21. 10. 82
㉒ Offenlegungstag: 26. 4. 84

DE 3238963 A1

㉓ Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉔ Erfinder:

Ross, Erwin, Dipl.-Ing.Dr., 6100 Darmstadt, DE



⑤④ Farblose stabilisierte Natrium- und Kaliumalkoholate sowie Lösungen starker Basen in Alkoholen

Ein Zusatz von 0,01 bis 1 Gew.-% an komplexen Hydriden, insbesondere an Natrium- oder Kaliumborhydrid, verhindert selbst bei langer Lagerzeit die Verfärbung von Natrium- und Kaliumalkoholaten, in denen der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist, in Festsubstanz oder in 1 bis 30 Gew.-%iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie von Lösungen von 1 bis 30 Gew.-% Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen und gestattet so die Herstellung der entsprechenden farblosen stabilisierten Produkte und Lösungen.

DE 3238963 A1

21.10.82 3238963

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
Darmstadt

Patentansprüche

1. Farblose stabilisierte Natrium- und Kaliumalkoholate, wobei der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist, in Festsubstanz oder in 1 bis 30 Gew. %iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie farblose stabilisierte Lösungen von 1 bis 30 Gew. % Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von 0,01 bis 1 Gew. % an komplexen Hydriden.
2. Farblose stabilisierte Natrium- und Kaliumalkoholate sowie Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als komplexe Hydride Natrium- und Kaliumborhydrid vorliegen.

21.10.02

3238963

- 2 -

3. Verfahren zur Herstellung von farblosen stabilisierten Natrium- und Kaliumalkoholaten, wobei der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist, in Festsubstanz oder in 1 bis 30 Gew. %iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie von farblosen stabilisierten Lösungen von 1 bis 30 Gew. % Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen durch Einbringen von Natrium- oder Kaliummetall, -alkoholat, -hydroxid oder -lauge in die betreffenden Alkohole und gegebenenfalls Konzentrieren der erhaltenen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung zusätzlich 0,01 bis 1 Gew. % an komplexen Hydriden zugesetzt werden.
4. Verwendung von 0,01 bis 1 Gew. % an komplexen Hydriden zur Stabilisierung von Natrium- und Kaliumalkoholaten, wobei der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist, in Festsubstanz oder in 1 bis 30 Gew. %iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie von Lösungen von 1 bis 30 Gew. % Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen gegen Verfärbung.

21.10.82

3238963

- 3 -

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
Darmstadt

Farblose stabilisierte Natrium- und Kaliumalkoholate
sowie Lösungen starker Basen in Alkoholen

Die Erfindung betrifft farblose stabilisierte Natrium-
und Kaliumalkoholate in Festsubstanz und in Lösung in
5 den entsprechenden Alkoholen und farblose stabilisierte
Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxid in Alkoholen,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von
komplexen Hydriden zur Stabilisierung von Natrium- und
Kaliumalkoholaten in Festsubstanz und in Lösung in den
10 entsprechenden Alkoholen und von Lösungen von Natrium-
und Kaliumhydroxid in Alkoholen gegen Verfärbung.

Es ist bekannt, daß Alkalialkoholate sowie Lösungen
starker Basen, wie Alkalihydroxide oder -alkoholate, in
Alkoholen innerhalb kurzer Zeit zu gelb bis tiefbraun
15 gefärbten Produkten führen. Eine solche Verfärbung der
oft zunächst farblosen Produkte ist äußerst unerwünscht.
Insbesondere bei Verwendung dieser Festsubstanzen und
Lösungen als Basen in den verschiedensten Synthesen ist
dauerhafte Farblosigkeit sehr wichtig, da sonst uner-
20 wünschte Verfärbungen in den weiteren Synthesestufen bis
hin zu den jeweiligen Endprodukten auftreten, die nicht
oder nur mit erheblichem Aufwand entfernt werden können.

21.10.88

3238963

- 4 -

Ferner ist bei den Lösungen, die beispielsweise als Titrationsmittel Verwendung finden können, eine gute Haltbarkeit unbedingt erforderlich, um nicht vor jedem Gebrauch eine frisch angesetzte Lösung herstellen zu müssen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, farblose stabilisierte Alkalialkoholate sowie Lösungen starker Basen, wie Alkalihydroxide oder -alkoholate, in Alkoholen zur Verfügung zu stellen, die sich auch bei längerer Aufbewahrung nicht verfärben oder zersetzen und somit auch dann noch voll einsatzfähig sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die bei den Alkalialkoholaten sowie den Lösungen starker Basen in Alkoholen bereits nach kürzester Zeit auftretenden Verfärbungen selbst bei jahrelanger Lagerung verhindert werden können, wenn den Produkten bei der Herstellung geringe Mengen komplexer Hydride, insbesondere komplexer Borhydride, zugesetzt werden.

Zwar findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13, S. 123 (1977) der allgemeine Hinweis, daß Natriumborhydrid zur Reinigung und Stabilisierung von zahlreichen organischen Produkten verwendet werden kann und dabei durch Reduktion von störenden Verunreinigungen Farb- und Geruchsverbesserungen sowie eine Erhöhung der Produktstabilität gegen Hitze, Licht und Oxidation bewirkt und daß es so beispielsweise bei der Herstellung bzw. Weiterverarbeitung von u.a. Alkoholen verwendet wird. Diesen allgemeinen Angaben konnte aber keineswegs entnommen werden, daß gerade die so besonders instabilen Natrium- und Kaliumalkoholate sowie Lösungen von Natrium- und Kalium-

21.10.99

3238963

- 5 -

alkoholaten und -hydroxiden in Alkoholen in so ausgezeichnete Weise durch den Zusatz geringster Mengen an komplexen Hydriden, wie beispielsweise Natrium- und Kaliumborhydrid, über sehr lange Zeiträume stabilisiert werden können. Insbesondere gibt diese Literaturstelle
5 keinerlei Hinweise darauf, daß der erfindungsgemäße Zusatz eine Bildung von gefärbten störenden Verunreinigungen in diesen stark basischen Substanzen vollständig verhindert, diese Substanzen somit auf Dauer stabilisiert und an der Luft handhabbar macht.
10

Gegenstand der Erfindung sind somit farblose stabilisierte Natrium- und Kaliumalkoholate, wobei der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist, in Festsubstanz oder in 1 bis
15 30 Gew. %iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie farblose stabilisierte Lösungen von 1 bis 30 Gew. % Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch einen zusätzlichen Gehalt von 0,01 bis 1 Gew. % an
20 komplexen Hydriden, insbesondere an Natrium- oder Kaliumborhydrid, gekennzeichnet sind.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von farblosen stabilisierten Natrium- und Kaliumalkoholaten, wobei der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen
25 abgeleitet ist, in Festsubstanz oder in 1 bis 30 Gew. %iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie von farblosen stabilisierten Lösungen von 1 bis 30 Gew. % Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen
30 Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen durch Einbringen von Natrium- oder Kaliummetall, -alkoholat, -hydroxid oder

21.10.88

3238963

- 6 -

-lauge in die betreffenden Alkohole und gegebenenfalls Konzentrieren der erhaltenen Lösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß bei der Herstellung zusätzlich 0,01 bis 1 Gew. % an komplexen Hydriden zugesetzt werden.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von 0,01 bis 1 Gew. % an komplexen Hydriden zur Stabilisierung von Natrium- und Kaliumalkoholaten, wobei der Alkoholrest von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen abgeleitet ist, in Festsubstanz
- 10 oder in 1 bis 30 Gew. %iger Lösung in den entsprechenden Alkoholen sowie von Lösungen von 1 bis 30 Gew. % Natrium- oder Kaliumhydroxid in aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen gegen Verfärbung.

- Als aliphatische einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen
- 15 kommen in der Regel primäre und sekundäre Alkohole infrage, wie Methanol, Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, 1-, 2- und 3-Pentanol 1-, 2- und 3-Hexanol, 2- und 3-Methyl-1-butanol. Bevorzugt sind dabei primäre Alkohole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen. Von besonderer
- 20 Bedeutung ist Ethanol, sowohl in Form von Lösungen von Natrium- und Kaliumethylat und Natrium- und Kaliumhydroxid in Ethanol als auch in Form von Natrium- und Kaliumethylat als Festsubstanz. Ferner können auch Gemische dieser Alkohole eingesetzt werden.

- 25 Handelt es sich um Lösungen der Basen Natrium- und Kaliumalkoholat bzw. -hydroxid in Alkohol, so handelt es sich um 1 bis 30 Gew. %ige Lösungen. Dabei können auch gesättigte Lösungen, gegebenenfalls über einem entsprechenden Bodenkörper vorliegen.

21.10.82

3238963

- 7 -

- Als komplexe Hydride kommen in der Regel Borhydride der Alkali- und Erdalkalimetalle infrage. Besonders bevorzugt sind Natrium- und Kaliumborhydrid. Zweckmäßig verwendet man bei basischen Natriumverbindungen auch ein
5 komplexes Hydrid, das ein Natriumkation enthält. Entsprechendes gilt bei Kaliumverbindungen. Die komplexen Hydride werden in geringen Mengen zugesetzt. In der Regel setzt man 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5, insbesondere 0,05 bis 0,3 Gew. % zu.
- 10 Die Lösungen können auch zusätzlich Wasser enthalten. In der Regel handelt es sich um bis zu 30 Gew. %, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere bis zu 10 Gew. % Wasser.
- Die Herstellung der erfindungsgemäßen farblosen stabilisierten Produkte und Lösungen erfolgt in der Regel
15 durch Einbringen von Natrium- oder Kaliummetall, -alkoholat, -hydroxid oder -lauge in die entsprechenden Alkohole. Dabei kann auch unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden. Erfindungsgemäß werden dabei zusätzlich komplexe Hydride zugesetzt. Dies geschieht zweckmäßig
20 so, daß die komplexen Hydride den jeweiligen Alkoholen bzw. Alkoholgemischen bereits vor dem Einbringen der basischen Substanzen zugesetzt werden. In besonderen Fällen können sie aber auch gleichzeitig mit den Basen den Alkoholen zugefügt werden. Falls erwünscht, können
25 die erhaltenen Lösungen noch konzentriert oder zur Herstellung der festen Natrium- und Kaliumalkoholate vom Lösungsmittel befreit werden.
- Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der komplexen Hydride kann die Verfärbung von stark alkalischen alkoholischen
30 Lösungen verhindert werden. Solche stabilisierten Produkte und Lösungen sind auch nach längerer Lagerzeit einsetzsfähig.

21.10.89 3238963

- 8 -

Die erfindungsgemäßen Produkte finden in der Regel vielseitige Verwendung als Reagenzien, beispielsweise als Titrationsmittel, sowie als Basen in den verschiedensten Synthesen.

5 Beispiel 1

Durch Zugabe von Natriumhydroxid zu Ethanol, dem 0,1 g Natriumborhydrid auf 100 ml Ethanol zugesetzt sind, werden Lösungen von 1, 2 und 3 Mol Natriumhydroxid pro 1 Lösung hergestellt. Diese Lösungen sind auch nach 6 Monaten
10 noch farblos.

Zum Vergleich werden Lösungen von Natriumhydroxid in Ethanol in gleicher Konzentration, jedoch ohne Zusatz von Natriumborhydrid hergestellt. Diese Lösungen färben sich bereits nach kurzer Standzeit gelb. Nach 4 Wochen
15 Standzeit sind diese Lösungen intensiv braun und undurchsichtig.

Beispiel 2

Aus 50 %iger wäßriger Natronlauge und 1-Propanol, dem 0,1 g Natriumborhydrid auf 100 ml 1-Propanol zugesetzt
20 sind, wird eine Lösung von 2 Mol Natriumhydroxid pro 1 Lösung hergestellt. Die Lösung ist nach 6 Monaten noch farblos.

Zum Vergleich werden 50 %ige wäßrige Natronlauge mit 1-Propanol, das keinen Zusatz von Natriumborhydrid
25 enthält, zu Lösungen mit Konzentrationen von 0,25, 0,5, 0,75 und 1 Mol Natriumhydroxid pro 1 Lösung verarbeitet. Alle vier Lösungen färben sich bereits nach wenigen Stunden gelb. Die Färbung vertieft sich bei weiterer Lagerung.

21.10.99

3238963

- 9 -

Beispiel 3

Natriumhydroxid wird in 1-Propanol, dem 0,1 g Natriumborhydrid auf 100 ml 1-Propanol zugesetzt sind, zu einer Lösung von 1 Mol Natriumhydroxid pro l Lösung
5 gelöst. Die Lösung ist auch nach 6 Monaten noch farblos.

Beispiel 4

50 %ige wäßrige Natronlauge wird mit 1-Butanol, das 0,1 g Natriumborhydrid auf 100 ml 1-Butanol enthält,
10 so zusammengegeben, daß eine Lösung von 1 Mol Natriumhydroxid pro l Lösung entsteht. Die Lösung ist auch nach 6 Monaten noch farblos.

Zum Vergleich werden 50 %ige wäßrige Natronlauge mit 1-Butanol, das keinen Zusatz von Natriumborhydrid enthält, zu Lösungen mit Konzentrationen von 0,25, 0,5,
15 0,75 und 1 Mol Natriumhydroxid pro l Lösung verarbeitet. Alle vier Lösungen färben sich bereits nach 24 Stunden gelb. Die Färbung vertieft sich bei weiterer Lagerung auch unter einer Schutzgasatmosphäre.

20 Beispiel 5

Durch Zugabe von Kaliumhydroxid zu Ethanol, dem 0,05 bzw. 0,1 g Kaliumborhydrid auf 100 ml Ethanol zugesetzt sind, werden Lösungen von je 1,5, 2 und 3 Mol Kaliumhydroxid pro l Lösung hergestellt. In keinem Fall wird - auch
25 nach mehrmonatiger Standzeit - Verfärbung beobachtet.

21.10.99

3238963

- 10 -

Zum Vergleich werden Lösungen von Kaliumhydroxid in Ethanol in Konzentrationen von 2 und 3 Mol Kaliumhydroxid pro l Lösung, jedoch ohne Zusatz von Kaliumborhydrid hergestellt. Man erhält gelb bis dunkelbraune
5 Lösungen.

Beispiel 6

Kaliumhydroxid wird in 1-Propanol, dem 0,2 g Kaliumborhydrid auf 100 ml 1-Propanol zugesetzt sind, zu 1 und 1,5 molaren Lösungen gelöst. Die Lösungen bleiben auch
10 nach längerer Standzeit farblos.

Zum Vergleich werden Lösungen von Kaliumhydroxid in 1-Propanol in gleichen Konzentrationen, jedoch ohne Zusatz von Kaliumborhydrid hergestellt. Diese Lösungen färben sich innerhalb kurzer Zeit gelb.

15 Beispiel 7

Aus 50 %iger wäßriger Kalilauge und 1-Butanol, dem 0,2 g Kaliumborhydrid auf 100 ml 1-Butanol zugesetzt sind, werden Lösungen von 0,8, 1 und 1,5 Mol KOH/l Lösung hergestellt. Alle Lösungen bleiben über
20 mehrere Monate farblos.

Zum Vergleich werden Lösungen von 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 Mol KOH/l Lösung aus 50 %iger wäßriger Kalilauge und 1-Butanol, jedoch ohne Zusatz von Kaliumborhydrid hergestellt. Es wird mit und ohne Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Alle Lösungen färben sich innerhalb von
25 Stunden gelb.

21.10.00 3238963
- 11 -

Beispiel 8

In technischem Methanol, dem 0,06 g Kaliumborhydrid auf 100 ml Methanol zugesetzt sind, wird unter Erhitzen zur Rückflußtemperatur Kaliumhydroxid gelöst, bis eine
5 Lösung mit einem Gehalt von 30 Gew. % KOH erreicht ist. Diese Lösung ist selbst nach zweijähriger Lagerung noch farblos.

Eine in analoger Weise hergestellte, gleichkonzentrierte Lösung von KOH in Methanol ohne Zusatz von KBH_4 färbt
10 sich innerhalb kurzer Zeit gelb bis braun.

Beispiel 9

Natriummetall wird in Ethanol gelöst. Die Lösung färbt sich noch während der Reaktion braun. Diese Braunfärbung wird durch Zusatz von 0,1 Gew. % NaBH_4 zum
15 Ethanol vollständig verhindert.

Beispiel 10

In 100 g einer Lösung, die 20 Gew. % Natriumethylat in Ethanol, das durch Zugabe von 0,1 Gew. % Natriumborhydrid stabilisiert ist, enthält, wird unter Stickstoffatmosphäre 53 g Natriummetall zugegeben. Anschließend wird der Ansatz mit 730 g Ethanol, das 0,1 Gew. % Natriumborhydrid enthält, versetzt. Man erhält eine farblose Lösung, die auch nach Filtration über technisch übliche Filtriervorrichtungen keine Ver-
25 färbung aufweist.

Beispiel 11

Die nach Beispiel 10 erhaltene Lösung wird zum Rückstand eingedampft. Man erhält farbloses Natriumethylat.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.